

有害金属分析前処理のノウハウ

～ 固相抽出篇 ～

エムエス機器株式会社

無機分析前処理システム

耐蝕対策を完遂させた自動分注システムの開発に成功

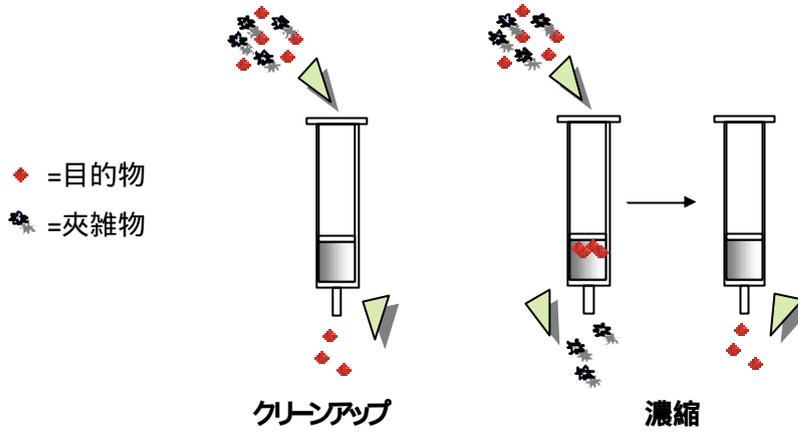


液面検知・ピアシングなどキャリーオーバー対策を完備

- ・精密希釈
- ・ICP-OES, ICP-MS, SVインジェクター
- ・固相抽出

無機分析の前処理システムとして、メッキ液、RoHS関連での
応用などが既報。

固相抽出とは？



逆相、順相、イオン交換、キレート、分子認識などの固定相 (モード) がリリースされている。
サンプルの特性やマトリックスに合わせて使い分けができる。

GX-ASPEC システム (Auto Sample Preparation w/ Extraction Column)



自動化のメリット

- **ヒューマンエラー**
試薬の種類や量、ステップなどの処理ミスを完全に抑制
- **再現性問題**
処理日や処理操作スキルの違いによる結果の相違を解消
- **身体的負担**
連続処理による負担、生産性の低下抑制
- **有害物質を隔離**
酸・アルカリへの人体暴露機会の低減
- **前処理後の分析自動化**
前処理後の分析も一部の分析系にてオンライン化に成功

再現性比較

分子認識ゲルにて六価クロム1ppmを抽出し比較した

サンプル	測定値
1	0.889
2	0.935
3	0.909

手動

平均値 0.911
 RSD(%) 2.53%

サンプル	測定値
1	0.931
2	0.940
3	0.933

自動化システム

平均値 0.936
 RSD(%) 0.68%

測定値単位 :ppm



自動化システムでは再現性が圧倒的に優る

本日の発表内容

環境水・Zn(II), Pb(II), Cd(II)篇

環境水・Cr(VI)篇

食品・缶詰シロップ・Pb(II)篇

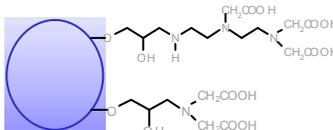
環境水・Zn(II), Pb(II), Cd(II)篇

キレート樹脂

河川水や海水中の微量金属の濃縮・クリーンアップ手法として注目される。環境省告示123号にて全亜鉛、U(II)の前処理法としてキレート樹脂による固相抽出法が採用。(平成15年)

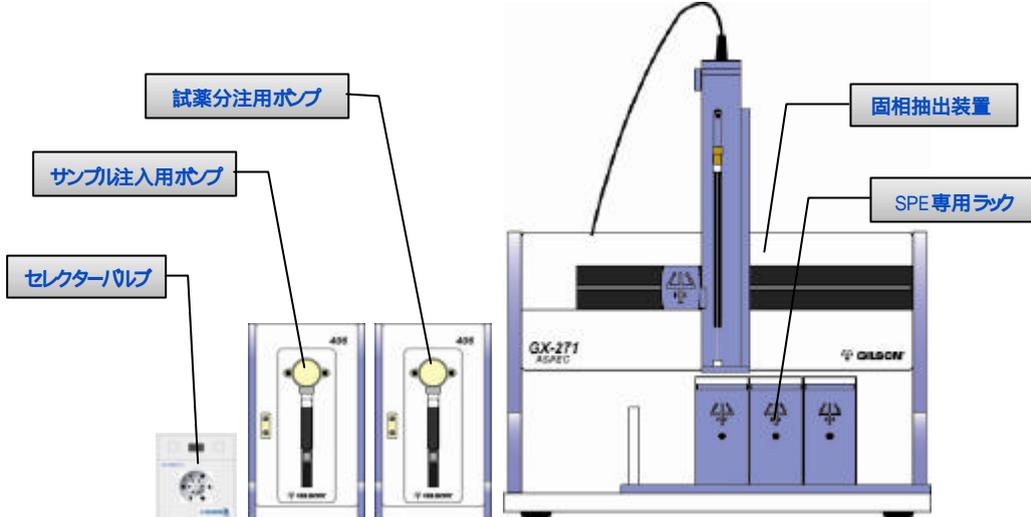
従来型のイミノ酢酸型キレートでは1, 2属元素が干渉することから海水での適用が難しかったが、近年混合型キレートが開発・市販されるに至り適用が拡大しつつある。

今回は、大容量対応システムの開発とキレート樹脂への適用を検証を行いました。

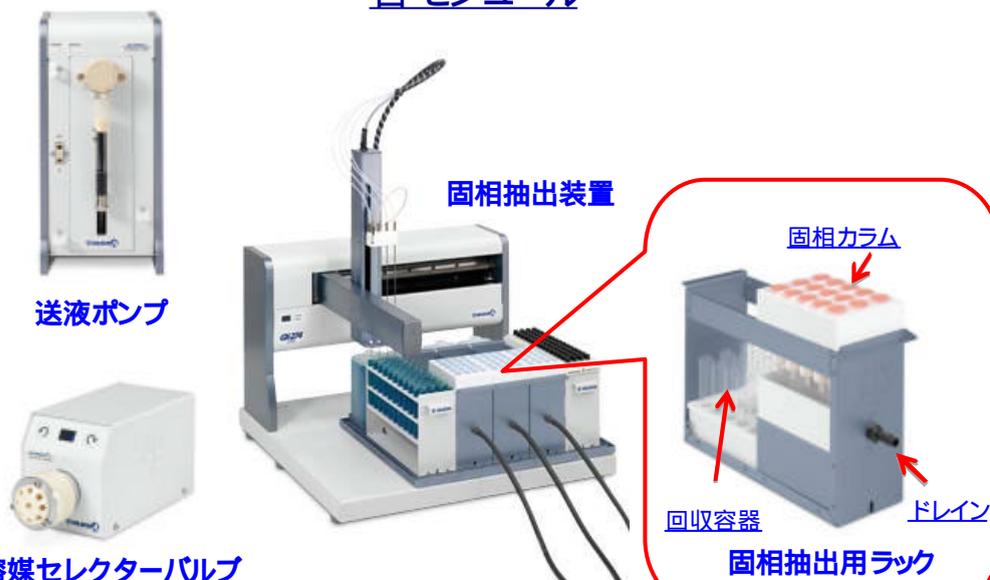


システム構成

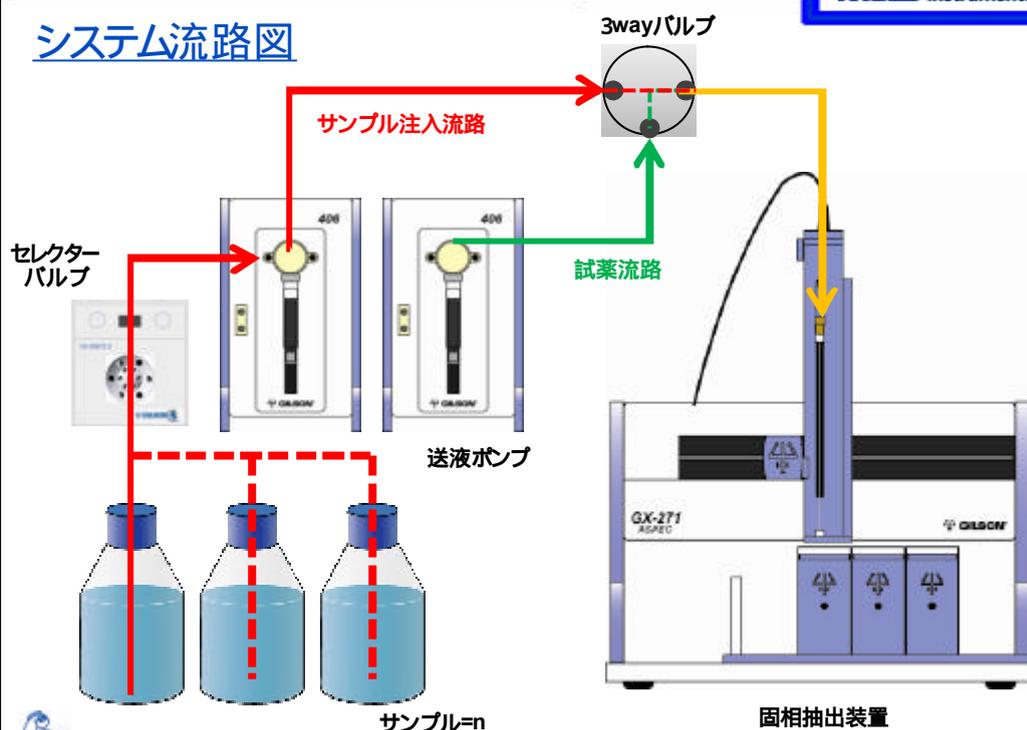
大容量サンプル固相抽出システム



各モジュール



システム流路図



キレート樹脂・抽出プロトコール



Nobias PA-1 (250mg/6mL, 日立ハイテクノロジーズ社製)

MetaSEP IC-ME (280mg/6mL, ジェールサイエンス社製)

ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	エディショング	2M 硝酸	20mL	10mL/min
2	エディショング	超純水	20mL	10mL/min
3	エディショング	酢酸アンモニウム	5mL	10mL/min
4	サンプルアプライ	-	1	5mL/min
5	洗浄	超純水	5mL	5mL/min
6	溶出	2M 硝酸	2mL	2mL/min

1 アプライ容量は測定機の感度によって異なる。(10~2,000mL)

Nobias PA-1 結果

サンプル: JSAC-0302 (添加)

元素	測定値	RSD (%)	認証値
Zn	10.03	4.29%	10.2 ± 0.3
Pb	9.84	2.54%	10.1 ± 0.01
Cd	0.99	4.04%	1.01 ± 0.01

n=3, 単位 :ppb 測定 MIP-MS

MetaSEP IC-ME 結果

サンプル: BCR -505

元素	測定値	RSD (%)	認証値
Zn	11.18	1.84%	11.2 ± 0.7
Pb	0.096	5.97%	0.090 ± 0.004
Cd	0.060	18.87%	0.050 ± 0.029

n=3, 単位 :ppb 測定 ICP-MS

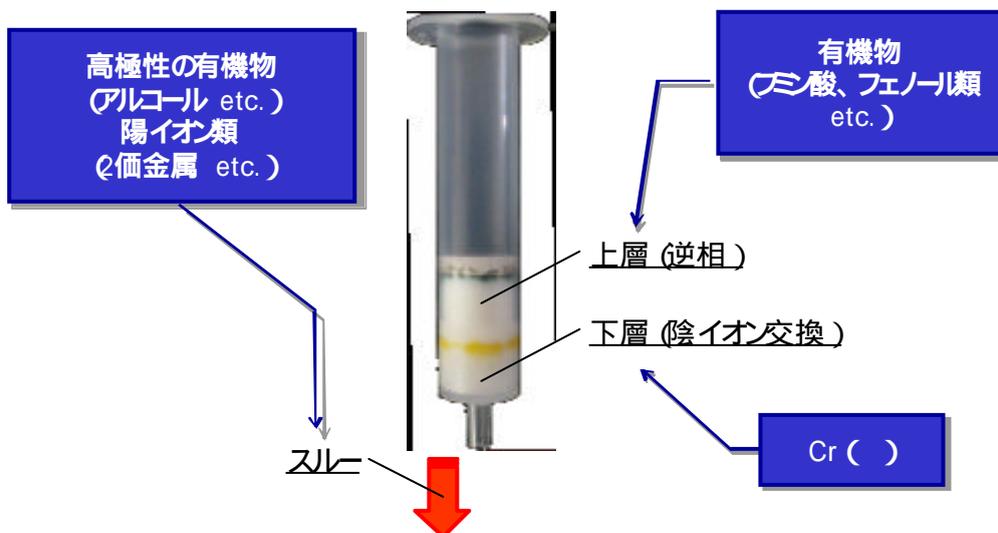
環境水・Cr(VI)篇

逆相 - イオン交換・二層カラム

環境水中の六価クロム測定は濃度低下など添加回収試験に失敗するケースが存在する。
形態変化を考慮した有効な前処理法が存在せず、苦慮する事が多い。

今回は濃度低下の原因となる有機物を逆相樹脂にてトラップし、その下流には六価クロム濃縮用に陰イオン交換樹脂を配したカスタムカラムを作成し、その効果を確認した。

逆相 - イオン交換・二層カラム



ミックスモード抽出プロトコール



上層 InertSEP RP-1 下層 InertSEP MA-1
(双方280mg/6mL, ジーエルサイエンス社製)

ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	エディショング	アセトニトリル	3mL	10mL/min
2	エディショング	超純水	5mL	10mL/min
3	エディショング	1M NaOH	2mL	1mL/min
4	エディショング	超純水	10mL	10mL/min
5	サンプルアプライ	-	- mL	5mL/min
6	洗浄	超純水	10mL	10mL/min
7	溶出	1M NaCl	2mL	2mL/min

河川水・Cr(VI)添加回収試験結果

クロムの形態変化を抑制する為に、採水時に50mLあたり10 μ Lのアンモニア水を添加。pH8前後に調整する。

上記サンプルを遠心分離処理し、その上清を抽出試験に供した。
添加回収試験は0.01ppm相当を添加し100倍濃縮にて実施した。

サンプル	平均回収率	RSD (%)
河川水	99.6%	1.65%

n=3, 測定:ジフェニルカルボジド法

食品 缶詰シロップ・Pb(II)篇

分子認識ゲル

輸入缶詰を中心としたPb(II)混入事例が未だに存在する。

通常は前処理として灰化が採用されるが、試験環境由来のコンタミネーションが確認される上に処理時間が長いなどの欠点を有する。
更に甘味料など添加物の中には重金属のマスクング効果が疑われるものも存在しキレート樹脂の適用が難しい。

今回は、分子認識ゲルを利用してPb(II)の高選択抽出について考察した。

分子認識ゲル抽出プロトコール



MetaSEP Analig Pb-02 (200mg/3mL, ジーエルサイエンス社製)

ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	エディショング	溶出液 1	3mL	5mL/min
2	エディショング	超純水	10mL	10mL/min
3	エディショング	5M硝酸	3mL	5mL/min
4	サンプルアプライ	シロップ	5mL	1mL/min
5	洗浄	5M硝酸	3mL	5mL/min
6	洗浄	超純水	10mL	10mL/min
7	洗浄	0.1Mトリス塩基 2	3mL	2mL/min
8	溶出	溶出液 1	5mL	2mL/min

1 溶出液 = 0.03M EDTA / 0.1M トリス塩基

2 トリス塩基 = トリス(ヒドロキシルメチル)アミノメタン

缶詰シロップ添加回収試験結果

シロップ中の添加物とのマスクング効果をキャンセルさせる為に5M相当の硝酸マトリックスより抽出を開始。

シロップに10ppb相当のPb(II)を添加して回収試験を実施。

サンプル	平均回収率	RSD (%)
缶詰シロップ	95.7%	2.54%

n=3, 測定 :ICP - MS

総括

▶ 環境水応用事例

Zn(II), Pb(II), Cd(II) :

大容量対応システムの開発とキレート樹脂への適用を検証。

Cr(VI) : 新手法として逆相+イオン交換2層カラムによる抽出法を考案、抽出システムへの適用を検証。

▶ 食品応用事例

Pb(II) : 缶詰シロップ分析での省力化、多検体化を志向して分子認識ゲルによる固相抽出法を考案。



全ての固相抽出アプリケーションにて良好な結果を得た。
無機分析における固相抽出システムとしての妥当性が証明された。

また各プロトコルにて使用される強酸、キレート剤などの人体暴露機会を減じ
自動化装置としての妥当性・有用性も証明された。